

009492065

WPI Acc No: 1993-185600/199323

XRAM Acc No: C93-082467

XRPX Acc No: N93-142424

Resist compsn. of good sensitivity, definition and storage stability -
contg. alkali soluble polyphenol resin, cpd. which can produce acid by
irradiation with active rays, crosslinker and alcoholic cpd.

Patent Assignee: NIPPON ZEON KK (JAPG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<u>JP 5113666</u>	A	19930507	JP 91301054	A	19911021	199323 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91301054 A 19911021

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5113666	A	8	G03F-007/038	

Abstract (Basic): JP 5113666 A

Compsn. contains (A) alkali-soluble phenol resin, (B) cpd. which
can produce an acid by irradiation with an active rays, (C)
crosslinker. (A) in presence of the acid produced from cpd. (B) and (D)
alcoholic cpd. of b.pt. 170 deg.C or higher under normal pressure.

Cpd. (C) C-O-R gp., where, R is H or alkyl, or epoxy gp.

USE/ADVANTAGE - Resin compsn forms pattern by irradiation with a far
UV-rays, KrF excimer laser beam, etc. and is useful for, esp., fine
processing for semiconductor elements. Resist obtd. has good
sensitivity, definition, storage stability, etching resistance, etc.

In an example, 100 pts.wt. polyvinyl phenol of Mw. 4900, 20 pts.
wt. alkyletherised melamine-formaldehyde resin, 2.0 pts. wt. bisphenol
S-2,3-dibromopropylether, 5 pts.wt. dodecanol and 0.01 pt. wt. fluorine
type surfactant were dissolved in 380 pts. wt. ethyl
2-methoxypropionate and then filtered to obtain a resist soln. Soln.
was applied on a silicon wafer and baked at 100 deg.C for 90 dec. to
obtain a film of 1.0 microns thick

Dwg. 0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-113666

(43)公開日 平成5年(1993)5月7日

(51)Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
G 0 3 F 7/038 5 0 5
7/004 5 0 1
5 0 3
7/023

7352-4M

H 0 1 L 21/ 30

3 6 1 R

審査請求 未請求 請求項の数3(全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-301054	(71)出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成3年(1991)10月21日	(72)発明者	尾家 正行 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
		(72)発明者	田中 秀行 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
		(72)発明者	阿部 信紀 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
		(74)代理人	弁理士 西川 繁明

(54)【発明の名称】 レジスト組成物

(57)【要約】

【目的】 感度、解像性および保存安定性などのレジスト特性に優れており、特に、波長の短い遠紫外線やKrFエキシマレーザー光を用いるリソグラフィーに適しているとともに、露光後の感度の安定性に優れたレジスト材料を提供すること。

【構成】 (A) アルカリ可溶性フェノール樹脂、
(B) 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物、
(C) 前記化合物(B)から生成した酸の存在下でアルカリ可溶性フェノール樹脂を架橋可能な化合物、および
(D) 常圧での沸点が170℃以上であるアルコール化合物を含有するレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ可溶性フェノール樹脂、
 (B) 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物、
 (C) 前記化合物(B)から生成した酸の存在下でアルカリ可溶性フェノール樹脂を架橋可能な化合物、および
 (D) 常圧での沸点が170℃以上であるアルコール化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項2】 アルカリ可溶性フェノール樹脂(A)がアルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂である請求項1記載のレジスト組成物。

【請求項3】 前記化合物(C)がC-O-R基(Rは、水素原子またはアルキル基)またはエポキシ基を有する化合物である請求項1記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レジスト組成物に関し、さらに詳しくは、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光などの照射によるパターン形成が良好なレジスト材料に関する。本発明のレジスト組成物は、特に、半導体素子の微細加工用ネガ型レジストとして好適である。

【0002】

【従来の技術】 レジストを用いる微細加工により半導体素子を製造する場合、シリコンウエーハ表面にレジストを塗布して感光膜を作り、光を照射して潜像を形成し、次いでそれを現像してネガまたはポジの画像を形成するリソグラフィー技術によって画像(パターン)を得ている。シリコンウエーハ上に残ったレジストを保護膜として、エッチャリングを行なった後、レジスト膜を除去することにより微細加工は完了する。

【0003】 ところで、近年、IC、LSIさらにVLSIへと半導体素子の高集積化、高密度化、小型化に伴って、1μm以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら、近紫外線または可視光線を用いる従来のフォトリソグラフィー技術では、1μm以下の微細パターンを精度よく形成することは極めて困難であり、歩留りの低下も著しい。

【0004】 このため、光(波長350~450nmの紫外線)を利用する従来のフォトリソグラフィーに代えて、露光の解像度を高めるために、波長の短い遠紫外線(波長200~260nm)、KrFエキシマレーザー光(波長248nmの光を出すクリプトンフルオライドレーザー)などを用いるリソグラフィー技術が研究されている。このリソグラフィー技術の中心となるレジスト材料には、多数の高度な特性が要求されるが、その中でも重要なのは、感度、解像性、耐エッチャリング性および保存安定性である。

【0005】しかし、従来開発されたレジスト材料は、これら全ての性能を充分に満足するものではなく、性能の向上が強く望まれていた。例えば、ポリメタクリル酸グリシジルのようなネガ型レジストは、高感度ではある

が、解像性や耐ドライエッチング性が劣る。また、ポリメタクリル酸メチルのようなポジ型レジストは、解像性は良好であるが、感度や耐ドライエッチング性が劣る。

【0006】 近年、酸触媒と化学增幅効果を利用したレジストの高感度化について、各種の提案がなされており、(1)ノボラック樹脂などの基材高分子、(2)活性光線の照射により酸を生成する光酸発生剤(photo acid generator)、および(3)光によって発生した酸を触媒として反応し、基材高分子の溶解性などを変化させる感酸物質の3成分系からなる微細加工用レジストが開発されている。基材高分子としては、一般に、水に不溶であるがアルカリ水溶液に可溶であるノボラック樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂が使用される。

【0007】 この3成分系レジストにおいては、光によって発生した酸を触媒として感酸物質が反応し、基材高分子の溶解性などが変化し、ポジ型またはネガ型レジストが得られる。これらのレジストは、光照射(露光)後の加熱工程[露光後ペーク(Post Exposure Baking)]により酸触媒反応が促進され高感度化される。これを化学增幅効果という。

【0008】 具体例としては、フェノールノボラック樹脂、メチロールメラミンおよび光酸発生剤からなる3成分系のネガ型レジストが知られている。光によって生成する酸を触媒として、メチロールメラミンがノボラック樹脂を架橋して不溶化させるものである。

【0009】 このような酸触媒と化学增幅効果を利用した3成分系レジストは、微細加工用レジストとして優れた諸特性を有している。ところが、アルカリ可溶性フェノール樹脂、光酸発生剤および架橋剤(感酸物質；酸の存在下でアルカリ可溶性フェノール樹脂を架橋可能な化合物)を含む3成分系レジストは、露光から露光後ペーク(Post Exposure Baking)までの時間が長くなると、感度の低下とパターン形状の劣化が見られる。露光後の感度の安定性を向上させて、感度の低下を防ぐことは、レジスト性能の面から見て重要な技術的課題であり、また、フォトリソグラフィー工程の余裕度(プロセスラティチュード)を改善する上でも重要である。

【0010】 しかしながら、従来、前記3成分系レジストにおいて、露光後の感度の安定性を改善するための満足できる方法は提案されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、感度、解像性および保存安定性などのレジスト特性に優れており、特に、波長の短い遠紫外線やKrFエキシマレーザー光を用いるリソグラフィーに適しているとともに、露光後の感度の安定性に優れたレジスト材料を提供することにある。また、本発明の目的は、半導体素子の微細加工用ネガ型レジストとして好適なレジスト組成物を提供することにある。

【0012】本発明者らは、前記従来技術の有する問題点を解決するために銳意研究した結果、アルカリ可溶性フェノール樹脂、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物（光酸発生剤）、および酸の存在下でアルカリ可溶性フェノール樹脂を架橋可能な化合物（酸架橋性化合物）を含有するレジスト組成物において、常圧での沸点が170℃以上であるアルコール化合物を添加することにより、露光後の感度の安定性に優れ、露光から露光後ピークまでの時間が長くなつても感度の低下の少ないレジスト組成物の得られることを見いだした。

【0013】このレジスト組成物は、保存安定性が良好であり、また、露光から露光後ピークまでの時間が長くなつても、感度の低下が少ない。したがって、レジストのプロセスラティチュードも改善される。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、(A) アルカリ可溶性フェノール樹脂、(B) 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物、(C) 前記化合物(B) から生成した酸の存在下でアルカリ可溶性フェノール樹脂を架橋可能な化合物、および(D) 常圧での沸点が170℃以上であるアルコール化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物が提供される。以下、本発明について詳述する。

【0015】(アルカリ可溶性フェノール樹脂) 本発明において用いられるアルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類との縮合反応生成物、フェノール類とケトン類との縮合反応生成物、ビニルフェノール系重合体、イソプロペニルフェノール系重合体、これらのフェノール樹脂の水素添加反応生成物などが挙げられる。

【0016】フェノール類とアルデヒド類との縮合反応生成物の合成で用いるフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノールなどの一価のフェノール類；レゾルシノール、ピロカテコール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ピロガロールなどの多価のフェノール類；などが挙げられる。

【0017】アルデヒド類の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどが挙げられる。ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトンなどが挙げられる。これらの縮合反応は、常法にしたがって行なうことができる。

【0018】ビニルフェノール系重合体は、ビニルフェノールの単独重合体およびビニルフェノールと共に重合可能な成分との共重合体から選択される。共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ステレン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、およびこれらの誘導体などが挙げられる。

ル、アクリロニトリル、およびこれらの誘導体などが挙げられる。

【0019】イソプロペニルフェノール系重合体は、イソプロペニルフェノールの単独重合体およびイソプロペニルフェノールと共に重合可能な成分との共重合体から選択される。共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ステレン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、およびこれらの誘導体などが挙げられる。

10 【0020】フェノール樹脂の水素添加反応生成物は、公知の水素添加反応により得ることができ、具体的には、フェノール樹脂を有機溶剤に溶解し、均一系または不均一系の水素添加触媒の存在下、水素を導入することによって達成される。

【0021】水素添加反応におけるフェノール樹脂溶液の濃度は、1～70重量%、好ましくは1～40重量%である。溶媒としては、水素添加触媒に悪影響を与えないでフェノール樹脂を溶解させるものであれば特に制限はない。水素添加触媒は、水素添加反応の活性を有する金属あるいは非金属触媒であれば特に限定はない。具体例としては、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Os、Pt、Cr、Te、Mn、Ti、V、Zr、Mo、W系水素添加触媒が挙げられる。これらの触媒は、単独あるいは併用することもできる。

【0022】水素添加反応の反応温度は、通常0～300℃、好ましくは20～150℃である。300℃以上でも可能であるが、副反応が起こり易いので好ましくない。水素圧は、大気圧～400kg/cm²、好ましくは5～200kg/cm²である。水素添加反応後、再沈精製、沈降法、遠心分離法、濾過法などにより、水素添加反応樹脂溶液から触媒を除去することが可能である。

【0023】水素添加は、水素添加率が通常0.1～70%、好ましくは1～50%、さらに好ましくは3～40%の範囲となるように行なう。水素添加率が70%を超えると水素添加フェノール樹脂がアルカリ不溶性になるので、レジスト用の基材高分子としては不適当である。また、水素添加率が低すぎると、水素添加による性能向上効果が小さくなる。

40 【0024】これらのアルカリ可溶性フェノール樹脂は、単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いても良い。

【0025】本発明のレジスト組成物には必要に応じて、現像性、保存安定性、耐熱性などを改善するため、例えば、ステレンとアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸との共重合体、アルケンと無水マレイン酸との共重合体、ビニルアルコール重合体、ビニルビロリドン重合体、ロジン、シェラックなどを添加することができる。これらの任意成分の添加量は、アルカリ可溶性フェノール樹脂100重量部に対して、0～50重

量部、好ましくは5～20重量部である。

【0026】(光酸発生剤) 本発明において用いられる活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(光酸発生剤または酸開裂可能な化合物ともいう)は、活性光線の照射によりブレーンステップ酸あるいはルイス酸を形成する物質であれば特に制限ではなく、各種の公知化合物および混合物が使用可能であって、例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、ハロゲン化有機化合物／有機金属の混合物、o-キノンジアジド化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物などが挙げられる。

【0027】オニウム塩の具体例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキソニウム塩、などが挙げられる。

【0028】ハロゲン化有機化合物としては、有機化合物のハロゲン化物であれば特に制限ではなく、各種の公知の化合物が使用可能であって、具体例としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリゾール系化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、その他のハロゲン含有ヘテロ環状化合物、スルフェニルハライド系化合物、などの各種化合物が挙げられる。

【0029】さらに、ハロゲン化有機化合物として、トリス(2,3-ジプロモプロビル)ホスフェート、トリス(2,3-ジプロモ-3-クロロプロビル)ホスフェート、クロロテトラプロモブタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサプロモベンゼン、ヘキサプロモシクロドデカン、ヘキサプロモビフェニル、トリプロモフェニルアリルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、ビス(ブロモエチルエーテル)テトラブロモビスフェノールA、ビス(クロロエチルエーテル)テトラクロロビスフェノールA、トリス(2,3-ジプロモプロビル)イソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、などのハロゲン系難燃剤として使用されている化合物；ジクロロジフェニルトリクロロエタン、ベンゼンヘキサクロライド、ペンタクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェニル-4-ニトロフェニルエーテル、2,4-ジクロロフェニル-3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、4,5,6,7-テトラクロロフタライド、1,1-ビス(4-クロロフェ

ニル)エタノール、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタノール、エチル-4,4-ジクロロベンジレート、2,4,5,4'-テトラクロロジフェニルスルファイド、2,4,5,4'-テトラクロロジフェニルスルホン、などの有機クロロ系農薬として使用されている化合物なども挙げられる。

【0030】o-キノンジアジド化合物の具体例としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、その他のキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステル；1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、その他のキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライド、などが挙げられる。

【0031】有機酸エステルの具体例としては、カルボン酸エステル、スルホン酸エステルなどが挙げられる。有機酸アミドの具体例としては、カルボン酸アミド、スルホン酸アミドなどが挙げられる。有機酸イミドの具体例としては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミドなどが挙げられる。

【0032】これらの光酸発生剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。光酸発生剤の配合量は、アルカリ可溶性フェノール樹脂100重量部に対して、通常0.01～50重量部、好ましくは、0.2～20重量部である。0.01重量部未満ではパターン形成が不可能となり、50重量部を越えると現像残が発生し易くなつて、いずれの場合もレジスト性能が低下する。

【0033】(酸架橋性化合物) 本発明において用いられる酸の存在下でアルカリ可溶性フェノール樹脂を架橋可能な化合物(酸架橋性化合物)は、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物に由来する酸の存在下で架橋し、活性光線の照射部のアルカリ可溶性フェノール樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性を低下させる物質であれば、特に限定されるものではないが、その中でも、C-O-R基(Rは、水素原子またはアルキル基)を有する化合物、あるいはエポキシ基を有する化合物が好ましい。

【0034】C-O-R基を有する化合物の具体例としては、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキルエーテル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アルキルエーテル化ユリア樹脂、ウレタン-ホルムアルデヒド

樹脂、アルキルエーテル基含有フェノール系化合物などが挙げられる。

【0035】メラミン-ホルムアルデヒド樹脂は、常法にしたがって、メラミンとホルムアルデヒドを塩基性条件下で縮合して得られる。アルキルエーテル化メラミン樹脂は、メラミンとホルムアルデヒドを塩基性条件下で縮合して得られたメチロールメラミンをアルコールでアルキルエーテル化して得られる。アルキルエーテル化メラミン樹脂としては、保存安定性が良好であることから、ヘキサアルキルエーテル化メラミンを主成分とするメラミン樹脂が好ましく、その中でも特にヘキサメチルエーテル化メラミン樹脂が好ましい。

【0036】メラミン-ホルムアルデヒド樹脂のメラミンの代わりに、メラミン系化合物であるアセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどとホルムアルデヒドとを同様に反応して得た樹脂を用いることもできる。アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂は、アルキルエーテル化メラミン樹脂のメラミンの代わりにベンゾグアナミンを用いることにより容易に合成することが可能である。アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂としては、保存安定性が良好であることから、テトラアルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂が好ましく、特にその中でもテトラメチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂が好ましい。

【0037】ユリア樹脂は、常法にしたがって、尿素とホルムアルデヒドを縮合して得られる。アルキルエーテル化ユリア樹脂は、尿素とホルムアルデヒドを縮合して得られたメチロール尿素をアルコールでアルキルエーテル化して得られる。アルキルエーテル化ユリア樹脂としては、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素、トリメチロール尿素、ウロン化合物のアルキルエーテル化物が好ましく、さらに好ましくはトリメチロール尿素のアルキルエーテル化物が挙げられる。

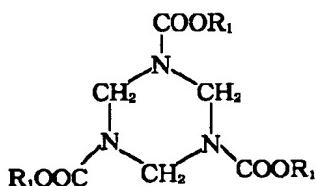
【0038】ユリア樹脂の尿素の代わりに、尿素系化合物であるグリコールウリル、ウロン化合物、メチレン尿素、プロピレン尿素などの環状尿素化合物などとホルムアルデヒドを同様の方法で反応して得た樹脂を用いることもできる。

【0039】ウレタン-ホルムアルデヒド樹脂としては、下記一般式(1)で示される化合物が挙げられる。

一般式(1)

【0040】

【化1】



(ただし、式中、3つのR₁は、それぞれ独立に水素原

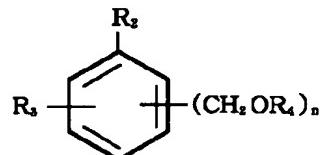
子またはアルキル基から選択される。)

【0041】アルキルエーテル基含有フェノール系化合物としては、一般式(2)で示される化合物が挙げられる。

一般式(2)

【0042】

【化2】



(ただし、式中、R₂は、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基またはアルケニルオキシ基；R₃は、水素原子、アルキル基または水酸基；R₄は、水素原子またはアルキル基；nは、2、3または4を示す。)

【0043】エポキシ基を有する化合物の具体例としては、ビフェノールA系エポキシ、ビスフェノールF系エポキシ、ビスフェノールS系エポキシ、ビスフェノールE系エポキシ、ノボラック系エポキシ、臭素化エポキシなどのグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；シクロヘキセンオキサイド基、トリシクロデセンオキサイド基、シクロペンテンオキサイド基などを含む脂環式脂肪族エポキシ樹脂；グリシジルエステル系エポキシ樹脂；グリシジルアミン系エポキシ樹脂；複素環式エポキシ樹脂；多官能性エポキシ樹脂；などが挙げられる。これらエポキシ樹脂は、常法にしたがって合成することが可能である。

【0044】これら酸架橋性化合物は、単独でも2種以上を混合して用いてもよく、アルカリ可溶性フェノール樹脂100重量部に対して、通常0.2～50重量部、好ましくは3～40重量部である。酸架橋性化合物の配合割合が過小であると、パターン形成が不可能となり、逆に、過大であると、現像残が発生し易くなる。

【0045】(アルコール化合物)本発明において用いられるアルコール化合物は、常圧で沸点が170℃以上であるアルコール化合物であれば、特に限定されるものではなく、多くの既知の脂肪族または芳香族アルコールが含まれる。

【0046】本発明において用いられるアルコール化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドекアノール、ヘプタデカノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、アビエチノール、テルピネオール、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノヘキ

シルエーテル、等の一価のアルコール化合物；エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ピナコール、ヒドロキシベンジルアルコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロカテコール、グリセリンモノアセテート、グリセリンモノブチレート、グリセリンモノエチルエーテル、グリセリンモノブチルエーテル、等の二価のアルコール化合物；グリセリン、エリトリトール、ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ピロガロール、フロログリシノール、等の多価のアルコール化合物が挙げられる。

【0047】常圧での沸点が170℃未満のアルコール化合物は、これを前記レジスト組成物に添加しても露光後の感度の安定性に寄与しない。本発明において用いられるアルコール化合物の配合量は、アルカリ可溶性フェノール樹脂100重量部に対して、通常0.01～100重量部、好ましくは0.1～20重量部である。0.01重量部未満では、アルコール化合物の添加効率が不十分となり、100重量部を越えると残膜率の低下が見られたり、レジストパターンの形成が不可能となる。

【0048】(レジスト組成物) 本発明のレジスト組成物は、基板に塗布してレジスト膜を形成するために、通常、溶剤に溶解して用いる。

【0049】溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、シクロペンタノン、シクロヘプタノン、ブチロラクトンなどのケトン類；n-ブロピルアルコール、iso-ブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、などのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン、などのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブロピレングリコールモノメチルエーテル、ブロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオニ酸メチル、プロピオニ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、などのエステル類；2-オキシプロピオニ酸メチル、2-オキシプロピオニ酸エチル、2-メトキシプロピオニ酸メチル、2-メトキシプロピオニ酸エチル、などのモノオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、などのセロソルブエステル類；ブロピレングリコール、ブロピレングリコールモノメチルエーテル、ブロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ブロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ブロピレングリコールモノブチルエーテ

ル、などのブロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、などのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒；などが挙げられる。これらは、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。溶剤の使用量は、特に限定されないが、通常、溶剤溶液を用いて均一なレジスト膜が製膜できる量を使用する。

【0050】本発明のレジスト組成物には、必要に応じて界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリエーション防止剤、可塑剤、ハレーション防止剤などの添加剤を含有させることができる。

【0051】本発明のレジスト組成物の現像液としては、アルカリ水溶液を用いるが、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミン類；ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム塩；などが挙げられる。

【0052】さらに、必要に応じて上記アルカリ水溶液にメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶剤、界面活性剤、保存安定剤、樹脂の溶解抑制剤などを適量添加することができる。

【0053】本発明のレジスト組成物は、その溶剤溶液を用いて、シリコンウエーハなどの基板表面に常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することにより、レジスト膜を形成することができるが、塗布法としては、特に、スピンドルティングが賞用される。

【0054】また、露光は、遠紫外線照射装置やクリプトン/フッ素ガスを封入したエキシマレーザー装置を用い、短波長紫外線やKrFエキシマレーザー光を照射することにより、微細なパターンを形成することができる。光照射後、熱処理(露光後ペーク)を行なうことにより、酸触媒反応が促進され、感度の向上と安定化が図れる。

【0055】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本發

明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、各実施例中の部および%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0056】[実施例1～5、比較例1、2] ポリビニルフェノール(重量平均分子量Mw=4900、丸善石油化学社製)100部、酸の存在下で架橋可能な化合物としてアルキルエーテル化メラミンーホルムアルデヒド樹脂(三和ケミカル社製、商品名ニカラックMW-30)20部、ビスフェノールS 2, 3-ジプロモプロピルエーテル2, 0部、表1に示すアルコール化合物0.5部、フッ素系界面活性剤0.01部を2-メトキシプロピオン酸エチル380部に溶解し、0.1μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルター(ミリポア社製)で濾過してレジスト溶液を調製した。

【0057】上記レジスト溶液をシリコンウエーハ上に*

*スピナーで塗布した後、100℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。このウエーハ上のレジスト膜に、遠紫外線照射装置(キャノン社製、PLA-521FA)とテスト用マスクを用いて露光を行なった。次に、130℃で60秒間露光後ベークした後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(濃度2.38%)で23℃、1分間、浸漬法により現像し、次いで超純水でリーンスしパターンを得た。

【0058】露光後直ちにベークして得たパターンの形成されたウエーハと露光後24時間放置しベークして得たウエーハを取りだして感度を測定した。また、露光後直ちにベークして得たパターンの形成されたウエーハを取りだして電子顕微鏡で解像性を観察した。測定結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

	アルコール化合物	感度の比率 *1	解像性(μm)
実施例1	デカノール	1.10	0.50
実施例2	シクロヘキサンジオール	1.05	0.50
実施例3	シクロヘキサンジメタノール	1.05	0.50
実施例4	ビスフェノールF	1.05	0.50
実施例5	ヘキサントリオール	1.05	0.55
比較例1	メタノール	1.25	0.55
比較例2	なし	1.25	0.50

*1 露光後直ちにベークして得たウエーハの感度と、露光後24時間放置しベークして得たウエーハの感度の比率

【0060】表1から明らかなように、常圧での沸点が170℃以上のアルコール化合物を配合したレジスト組成物の方が、露光から露光後ベークまでの時間が長くなつても感度の低下の程度が少なくなることが分かる。

【0061】[実施例6] 水素添加したポリビニルフェノール(水添率12%、Mw=4800)100部、酸の存在下で架橋可能な化合物としてアルキルエーテル化メラミンーホルムアルデヒド樹脂(三和ケミカル社製、商品名ニカラックMW-30)15部、テトラブロモビスフェノールSジアリルエーテル1.5部、シクロヘキサンジオール0.6部、フッ素系界面活性剤0.01部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート390部に溶解し、0.1μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。

【0062】上記レジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、100℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。このウエーハ

30 上のレジスト膜に、KrFエキシマレーザーステッパー(ニコン社製、NSR-1505EX、NA=0.42)とテスト用マスクを用いて露光を行なった。次に、120℃で60秒間露光後ベークした後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像し、超純水でリーンスをしてネガ型パターンを得た。

【0063】パターンの形成されたウエーハを取り出して電子顕微鏡で観察し、解像性を評価したところ、0.35μmのパターンが解像していた。さらに、パターン40の形成されたウエーハをドライエッティング装置(日電アネルバ社製、DEM-451T)を用いてパワー300W、圧力0.03Torr、ガスCF₄/Hz=30/10、周波数13.56MHzでエッティングしたところ、パターンの無かったところのみエッティングされていることが観察された。

【0064】[実施例7] ポリビニルフェノール(Mw=4800)100部、酸の存在下で架橋可能な化合物としてアルキルエーテル化メラミンーホルムアルデヒド樹脂(三和ケミカル社製、商品名ニカラックMW-30)15部、テトラブロモビスフェノールSジアリルエ

ーテル1.5部、シクロヘキサンジオール0.6部、フッ素系界面活性剤0.01部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート390部に溶解し、0.1 μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。

【0065】上記レジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピナーで塗布した後、100℃で90秒間ペークし、厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。このウエーハ上のレジスト膜に、KrFエキシマレーザーステッパー（ニコン社製、NSR 1505EX、NA=0.42）とテスト用マスクを用いて露光を行なった。次に、120℃で60秒間露光後ペークした後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃1分間、浸漬法により現像し、超純水でリンスをしてネガ型パターンを得た。

【0066】パターンの形成されたウエーハを取り出して電子顕微鏡で観察し、解像性を評価したところ、0.45 μmのパターンが解像していた。パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測*

*定すると0.95 μmであった。

【0067】さらに、パターンの形成されたウエーハをドライエッティング装置（日電アネルバ社製、DEM-451T）を用いてパワー300W、圧力0.03Torr、ガスCF₄/Hz=30/10、周波数13.56MHzでエッティングしたところ、パターンの無かったところのみエッティングされていることが観察された。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、アルカリ可溶性フェノール樹脂、光酸発生剤および酸架橋剤を含む3成分系レジスト組成物であって、露光から露光後ペークまでの時間が長くなても感度の低下が少なく、感度、解像度、耐エッティング性、保存安定性などのバランスの優れたレジスト組成物が提供される。

【0069】本発明のレジスト組成物は、短波長光を用いるリソグラフィーに適したパターン形成材料であり、特に、半導体素子の微細加工用ネガ型レジストとして好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.5

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 F 7/029

H 01 L 21/027